

王慧丽,张幻影,肖 波. 木质素及其提取后剩余物的热解动力学[J]. 江苏农业科学,2017,45(3):228-231.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.03.062

木质素及其提取后剩余物的热解动力学

王慧丽¹, 张幻影^{2,3}, 肖 波²

(1. 文华学院城市建设与工程学部, 湖北武汉 430074; 2. 华中科技大学环境科学与工程学院, 湖北武汉 430074;

3. 河南生态环境损害司法鉴定中心, 河南郑州 450011)

摘要:在生物质高效利用的过程中,须要对纤维素与木质素进行有效分离,为了更深入地研究木质素及其提取剩余物,以松木为原料,对木质素及其提取后剩余物进行热解特性研究和热解动力学分析。结果表明,乙二醇木质素的热解过程为 3 个阶段:水分挥发、支链断裂重组和芳环缩聚成炭;经 Flynn-Wall-Ozawa(FWO)模型拟合得出的线性方程相关系数较高,因此 FWO 模型可应用于乙二醇木质素及其提取剩余物主要热解阶段的动力学分析。通过热解动力学分析得出,乙二醇木质素及其提取剩余物的平均表观活化能分别为 221.81、193.13 kJ/mol。

关键词:木质素;木质素提取剩余物;热解;动力学;FWO 模型

中图分类号:TK6 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2017)03-0228-03

生物能作为一种可再生能源,具有资源丰富、分布面广、可就地利用、转换技术简单及在利用过程中 CO₂ 零排放等优点^[1]。生物质的主要成分是纤维素、半纤维素和木质素,其中木质素是由苯丙烷单元通过醚键、碳碳键连接而成的天然芳香族三维高分子网状聚合物,也是自然界中唯一可再生的芳香族化合物^[2-3]。木质素在各类植物中均有存在,植物越成熟,木质素含量越高,全球每年木质素产量约 1 500 亿 t,我国仅农作物秸秆一年就能产生大约 5~6 亿 t 木质素。由此可见,木质素是一种具有应用前景的天然聚合物。

木质素分子的官能团具有较强的活性,其结构、性质比较复杂。木质素的分离技术已被广泛应用,如纤维素与木质素的分离,是用农林废弃物制取燃料乙醇、纯净生物柴油的首要步骤^[4];此外,还可以用玉米秸秆生产纤维素乙醇、纸、黏合剂、吸附剂、高分子材料、橡胶等^[5-6]。如果能够有效实现原材料的纤维素与木质素低成本的有效分离,生物质将被更好地利用。本研究以松木为原料,开展对木质素及其提取后剩余物热解特性的研究和热解动力学分析,探讨反应温度对反应过程的影响,分析所得木质素及其提取剩余物的热解特性与动力学特征。

1 材料与方法

1.1 原料制备方法

本试验原料松木锯末取自武汉市某家具厂,首先对锯末

进行破碎及筛分,选取 80~120 目粉体,然后用苯、乙醇混合溶剂(体积比 2:1)抽提 6 h,冲洗后,在 40 ℃ 空气干燥箱中干燥备用。

木质素及其提取剩余物的制备流程见图 1。

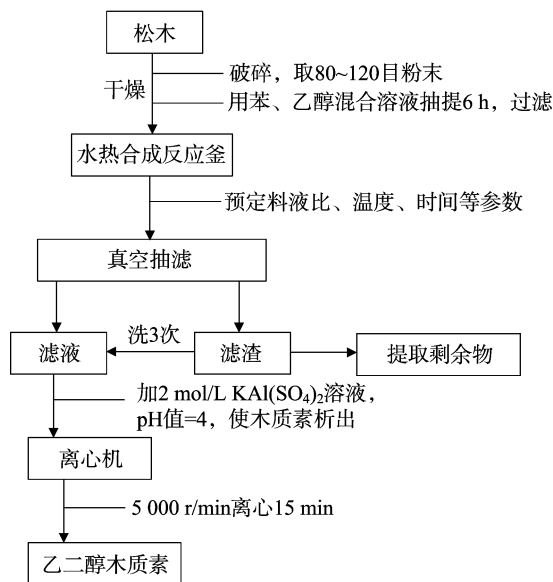


图1 木质素及其提取剩余物的制备流程

1.2 热解试验方法

取 1 g 样品置于热重/差热综合分析仪(型号: Diamond TG/DTA, 铂金-埃尔默仪器有限公司)中进行热解试验,以 N₂ 气氛为载气,流量为 50 mL/min,升温速率为 40 ℃/min。

2 结果及分析

2.1 乙二醇木质素的热解特性分析

通过对乙二醇木质素的热重(TG)分析,得到其 TG、微商热重法(DTG)曲线,从图 2 可以看出,木质素的热解分为 3 个阶段:第 1 个阶段为水分挥发阶段,温度区间大致为 40~190 ℃,包括表面水、间隙水的蒸发和木质素支链断裂成的小

收稿日期:2016-02-17

基金项目:国家“863”计划(编号:2012AA101809);国家自然科学基金(编号:21276100);文华学院环境系统分析科研创新团队(编号:j14021301)。

作者简介:王慧丽(1980—),女,陕西渭南人,硕士,讲师,从事固体废弃物资源化利用、环境污染和评价等方面的研究。E-mail:lypp1229@126.com。

通信作者:张幻影,硕士,工程师,从事固体废弃物资源化利用研究。E-mail:xiaobo_hust@163.com。

分子挥发析出,质量损失 4.2%,失质量率为 9.34%;第 2 个阶段为木质素的支链断裂重组阶段,是木质素热降解的主要阶段,木质素的支链不断地断裂、重组、析出,热解气体、焦油产生量较高,其温度区为 190 ~ 510 ℃,该阶段质量损失 33.07%,且失质量率为 60.07%;第 3 个阶段为热解固化成碳阶段,此时乙二醇木质素的支链断裂速率降低,挥发分析出较少,失质量速率下降,失质量曲线逐渐平缓,其温度 > 510 ℃,质量损失 7.69%,失质量率为 17.10%。

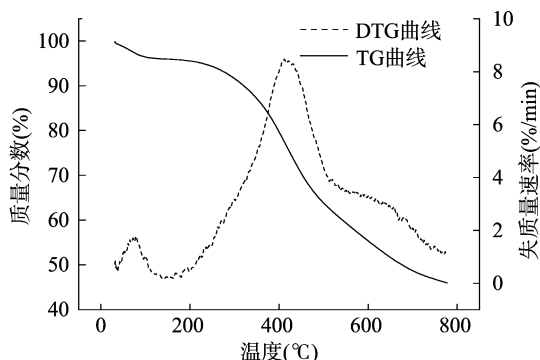


图2 乙二醇木质素的 TG、DTG 曲线

2.2 提取木质素剩余物的热解特性分析

从图 3 可以看出,提取木质素剩余物的热解较为彻底,固体残渣量为 17.45%。从 TG、DTG 曲线中可以看出,提取木质素剩余物的热解过程分成 3 个阶段:第 1 个阶段为水分挥发阶段,包含前 2 个小峰,温度区间为 40 ~ 240 ℃,包括水分、少量挥发分的析出,质量损失 4.92%,失质量率为 5.9%;第 2 个阶段为提取木质素剩余物的主要热解阶段,该阶段有大量挥发分析出,是生物油、热解气的主要产生阶段,温度区间为 240 ~ 440 ℃,质量损失 69.21%,失质量率为 83.84%;第 3 个阶段是炭化阶段,该阶段提取木质素剩余物的分子支链继续断裂,继续有挥发分析出,但速率逐渐降低,到 700 ℃时,提取木质素剩余物已基本热解结束,在该阶段,提取木质素剩余物质量损失 7.94%,失质量率为 9.6%。

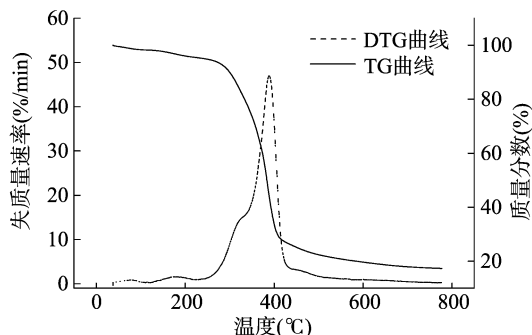


图3 提取木质素剩余物的 TG、DTG 曲线

2.3 Flynn - Wall - Ozawa (FWO) 模型选择

定温条件下的均相反应的动力学方程在 19 世纪末已基本完成,如式(1)^[7]:

$$\frac{dc}{dt} = k(T)f(c). \quad (1)$$

式中: c 为产物浓度, mol/L; t 为反应时间, s; $k(T)$ 为速率常数, mol/s; $f(c)$ 为反应机制函数,在均相反应中用反应级数 $f(c) = (1 - c)^n$ 代替。

根据式(1),在程序升温下生物质热解时的分解速率可以作如下表示:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha). \quad (2)$$

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (3)$$

式中: k 为 Arrhenius 速率常数, 1/min; E 为反应活化能, kJ/mol; R 为气体常数, 8.314 J/(mol · K); A 为频率因子, 1/min; T 为绝对温度, K; t 为反应时间, min; α 为转化率, %。

$f(\alpha)$ 的函数形式取决于反应的类型和机制,一般在动力学的分析中,假设它只与转化率 α 有关。升温速率 β 可表示为下式:

$$\beta = \frac{dT}{dt}. \quad (4)$$

将式(3)、式(4)代入公式(2)可得:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)f(\alpha). \quad (5)$$

根据生物质的热解特性及热解失质量规律将其热解过程简单描述如下:

$$\text{生物质} \rightarrow \text{挥发物} + \text{固体炭}. \quad (6)$$

该反应模型是将生物质的热解视为单一组分进行动力学研究,但我们可以根据生物质质量损失规律及生物质热解特性划分几个阶段分别进行研究。根据生物质主要热解区间的热解特性,可以将其作为分析的重点,在对木质素及其提取剩余物的热重试验的基础上进行相关热解动力学分析。

FWO 模型常用于生物质热解动力学分析,该模型可以直接求得生物质样品的表观活化能^[8-9]。

对式(5)分离变量积分进行整理,并令 $F(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$, $u = \frac{E}{RT}$, 则:

$$\frac{A}{B} \int_{T_i}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = \frac{AE}{\beta R} p(u). \quad (7)$$

其中:

$$p(u) = \frac{\exp(-u)}{u^2} \left(1 - \frac{2!}{u} + \frac{3!}{u^2} - \frac{4!}{u^3} + \dots\right). \quad (8)$$

取式(9)前 2 项,并取其对数,则有:

$$\ln P(u) = -u + \ln(u-2) - 3 \ln u. \quad (9)$$

当 $20 \leq u \leq 60$ 时,令 $v = (u - 40)/20$,得 $u = 20v + 40$ 。

$$(10)$$

将式(10)代入式(9),并对对数用泰勒级数展开,取一阶近似,得:

$$\ln P(u) \approx -5.3308 - 1.0516u; \quad (11)$$

又有:

$$F(\alpha) = \frac{AE}{\beta R} p(y). \quad (12)$$

即:

$$\lg \beta = \lg \frac{AE}{RF(\alpha)} + \lg p(y). \quad (13)$$

将式(9)代入(13),得:

$$\lg \beta = \lg \frac{AE}{RF(\alpha)} - 5.3308 - 1.0516 \frac{E}{RT}. \quad (14)$$

由式(14)可知,由于 α 是常数,故 $\lg \beta$ 与 $1/T$ 成正比,可

作 $\lg \beta - 1/T$ 的关系图,斜率为 $-1.0516 \frac{E}{R}$,从而求得反应的表观活化能。

2.4 动力学模型分析结果及讨论

2.4.1 乙二醇木质素动力学分析 结合乙二醇木质素的热解特性分析和上述动力学方程,进行其热解动力学分析。根据动力学相关理论,对乙二醇木质素的主要热解阶段进行动力学分析。

从图 4、表 1 可以看出,拟合方程的相关系数 r 较高,整个分析计算过程基本符合式(14)的前提条件,表明 FWO 动力学模型适用于乙二醇木质素的热解动力学分析。

对数据分析可知,随着转化率的增高,活化能呈上升趋势,符合提取乙二醇木质素的热解过程特性;乙二醇木质素热解动力学线性拟合系数 r 较高。转化率为 10% ~ 90% 时对应

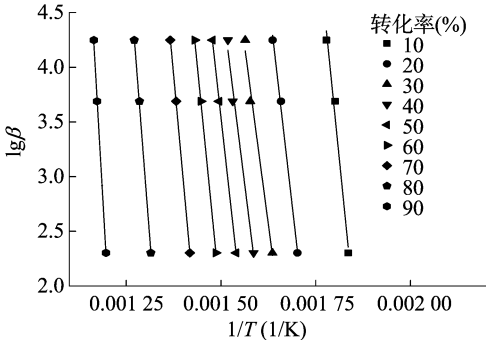


图4 不同转化率下 FWO 法乙二醇木质素热解动力学线性拟合

的活化能平均为 221.81 kJ/mol,可以作为 FWO 模型的松木乙二醇热解活化能表观的参考值。

表 1 不同转化率下 FWO 法乙二醇木质素热解动力学线性拟合结果

转化率 α (%)	拟合方程	r 值	表观活化能 E (kJ/mol)	E/RT 值		是否符合方程
				最大值	最小值	
10	$y = -22.79x + 44.86$	0.976 1	180.08	-0.015 0	-0.007 7	是
20	$y = -22.68x + 46.17$	0.977 8	179.20	0.456 7	0.234 8	是
30	$y = -21.39x + 50.31$	0.999 9	169.01	0.086 5	0.044 5	是
40	$y = -22.19x + 53.98$	0.999 9	175.36	0.064 2	0.033 0	是
50	$y = -24.24x + 38.10$	0.999 3	191.59	0.048 7	0.024 9	是
60	$y = -27.24x + 36.93$	0.998 2	215.31	0.048 7	0.025 0	是
70	$y = -32.39x + 27.34$	0.998 3	256.01	0.036 6	0.018 8	是
80	$y = -35.85x + 27.76$	0.971 4	283.34	0.040 2	0.020 7	是
90	$y = -43.83x + 39.74$	0.993 7	346.38	0.065 8	0.033 8	是

2.4.2 提取木质素剩余物动力学模型分析 根据木质素剩余物的热解特性分析和上述动力学方程,进行其热解动力学分析。提取木质素剩余物热解动力学分析亦是针对其热解主要阶段。

从图 5、表 2 可以看出,拟合方程的相关系数 r 较高,且计算结果基本符合式(14)的前提条件,即 FWO 这一动力学模型适用于提取木质素剩余物的热解动力学分析。

随着转化率的增高,木质素提取剩余物活化能呈上升趋势,基本符合木质素提取剩余物的热解过程特性。转化率为 10% ~ 90% 时对应的活化能平均为 193.13 kJ/mol,可以作为 FWO 模型的提取木质素剩余物的热解表观活化能的参考值。

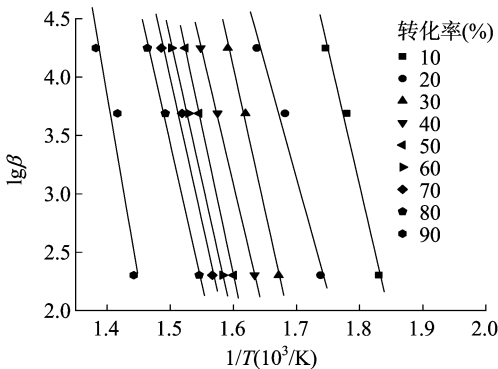


图5 不同转化率下 FWO 法提取木质素剩余物的热解动力学线性拟合

表 2 不同转化率下 FWO 法提取木质素剩余物的热解动力学线性拟合结果

转化率 α (%)	拟合方程	r 值	活化能 E (kJ/mol)	$E/(RT)$ 值		是否符合方程
				最大值	最小值	
10	$y = -23.31x + 45.02$	0.992 1	184.29	0.040 8	0.029 8	是
20	$y = -19.51x + 36.30$	0.984 9	154.25	0.034 2	0.025 0	是
30	$y = -24.43x + 43.17$	0.997 9	193.14	0.042 7	0.031 3	是
40	$y = -22.93x + 39.77$	0.999 5	181.29	0.040 1	0.029 3	是
50	$y = -25.40x + 42.94$	0.999 9	200.81	0.044 5	0.032 5	是
60	$y = -24.27x + 40.74$	0.998 6	191.88	0.042 5	0.031 1	是
70	$y = -24.40x + 40.57$	0.990 8	192.90	0.042 7	0.031 2	是
80	$y = -24.40x + 39.44$	0.999 8	189.75	0.042 0	0.030 7	是
90	$y = -31.60x + 48.08$	0.948 7	249.83	0.055 3	0.040 4	是

赵婉婉,郭丽芸,吴 伟.水生植物根系生态化学特性及其生态响应研究进展[J].江苏农业科学,2017,45(3):231-236.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.03.063

水生植物根系生态化学特性及其生态响应研究进展

赵婉婉¹,郭丽芸²,吴 伟^{1,3}

(1.南京农业大学无锡渔业学院,江苏无锡 214081; 2.南京市水产科学研究所,江苏南京 210036;

3.中国水产科学研究院淡水渔业研究中心/中国水产科学研究院长江中下游渔业生态环境评价与资源养护重点实验室,江苏无锡 214081)

摘要:植物生态浮床技术具有原位修复环境效果好、运行成本低、操作方便等特点,已成为当前水产养殖水体净化的主要技术之一,给水产养殖业带来了显著效益。浮床植物根系构建了具有巨大表面积的生物膜,导致不同种类的微生物群落在根系着生,对净化水体起重要作用。本文阐述了浮床植物根系的生理生态化学特性,植物根际周围微生物群落的形成、分布状况,根系与根系分泌物间的相互关系,根系泌氧状况以及产生的一系列生态响应,并对未来浮床植物根系的研究方向进行了展望,以便为研究浮床植物的净化机制提供理论依据。

关键词:生态浮床;根系;化学特性;生态响应

中图分类号: X171 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2017)03-0231-06

近年来,高密度集约化水产养殖的迅速发展,在带来较大经济利益的同时,也带来了严重的水污染问题。由于养殖饲料中所含的氮、磷等营养物质只有少部分能被鱼体同化^[1],所以这种高密度放养、大量施肥投饵的养殖模式,往往导致残剩饲料以及排泄物的累积,致使水体污染日趋严重^[2]。植物生态浮床是在水污染处理中逐渐发展起来的一项生物修复技术,因具有投资小、无环境污染等众多优点而备受关注。但目前相关研究主要涉及浮床的设计、面积、浮床植物选择以及浮床植物本身对水体污染物的吸收和净化,没有针对浮床植物在水体中的根系发展、相应表现出的生态化学特性及其相关

的生态响应进行深入细致的研究,对植物根系控制水体生态的机制研究得不够深入。本文阐述了浮床植物根系的生理生态化学特性,植物根际周围微生物群落的形成、分布状况与根系分泌物间的相互关系,根系泌氧状况以及产生的一系列生态响应,并对浮床植物根系未来的研究方向进行了展望,以期与研究浮床植物的净化机制提供理论依据。

1 浮床植物根系生理生态研究

1.1 根系构型

根系构型是指同一根系中不同类型的根(直根系或须根系),在生长介质中的空间造型和分布^[3]。它是植物根系生长和分枝的结果,包含了二维平面与三维立体的几何构型,并能随着环境变化适时调整。根系构型是重要的生态学指标,它不仅决定了根搜索周围环境(如土壤、水体)能力的大小,而且与植物吸收运输养分的能力、植物的生产力水平密切相关。

1.2 根际研究

根际的相关研究一直是国际研究的前沿领域,是国内外

收稿日期:2016-04-25

基金项目:江苏省南京市生态循环农业项目(编号:NNC2015138)。

作者简介:赵婉婉(1993—),女,河南周口人,硕士研究生,研究方向为污染生态学及环境生物学。E-mail: wanwan1170232873@qq.com。

通信作者:吴 伟,研究员,主要从事污染生态学及环境生物学研究。

Tel: (0510)85559935; E-mail: wuw@ffrc.cn。

3 结论

通过对木质素及提取后剩余物进行热解特性分析,得出乙二醇木质素的热解过程可以分成3个阶段:水分挥发、支链断裂重组和芳环缩聚成炭;经FWO模型拟合出的线性方程相关系数较高,可以将FWO模型应用于乙二醇木质素及其提取剩余物主要热解阶段的动力学分析。得到的乙二醇木质素及其提取剩余物热解过程的平均表观活化能分别为221.81、193.13 kJ/mol,分别可作为乙二醇木质素及其提取剩余物热解过程的表现活化能参考值。

参考文献:

[1]冯向法.醇基燃料及其发展趋势[J].农业工程学报,2006,22(增刊1):175-180.

[2]张建军,罗勤慧.木质素酶及其化学模拟的研究进展[J].化学通报,2001,64(8):470-477.

[3]郭京波,陶综妮,罗学刚.不同提取方法对竹木质素结构特性的影响分析[J].分析测试学报,2005,24(3):77-81.

[4]蒋挺大.木质素[M].北京:化学工业出版社,2001:42-54.

[5]张发展,李正文,杜 健,等.木质纤维素乙醇发酵废渣中木质素磺化反应的研究[J].江苏农业科学,2013,41(11):324-326.

[6]赵俭波,陈新萍.利用碱法和有机溶剂法提取甘草渣木质素[J].江苏农业科学,2014,42(2):223-225.

[7]王新运.生物质热解动力学研究[D].淮南:安徽理工大学,2006.

[8]毛晓飞,陈念祖.煤燃烧反应活化能计算方法的研究[J].电站系统工程,2007,23(3):15-17.

[9]姚 燕,王树荣,郑 赞,等.基于热红联用分析的木质素热裂解动力学研究[J].燃料科学与技术,2007,13(1):50-55.